

SÉRIE A, N° 301.
N° D'ORDRE
956.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

H. CAUSSE,

Pharmacien supérieur de 1^{re} classe,
Chargé des fonctions d'Agrégé, et Chef des travaux
à la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon.

1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS ANTIMONIO-PHÉNOLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, {
PELLAT, { *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

RIEA, N° 301.
N° D'ORDRE
936.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. H. CAUSSE,

Pharmacien supérieur de 1^{re} classe.

Chargé des fonctions d'Agrégé, et Chef des travaux,
à la Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon.

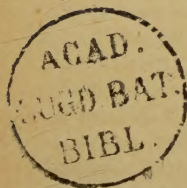
1^{re} THÈSE. — COMBINAISONS ANTIMONIO-PHÉNOLIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 18 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*

FRIEDEL, }
PELLAT, } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur....	Géométrie supér.
Professeur honoraire.....	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS..	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS.....	Géologie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints.....	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

25831

Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MESSIEURS FRIEDEL ET MOISSAN,

MEMBRES DE L'INSTITUT.

Hommage de reconnaissance.

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR CROLAS.

Témoignage de respectueuse affection.

PREMIÈRE THÈSE.

COMBINAISONS

ANTIMONIO-PHÉNOLIQUES.

Lorsque dans le noyau benzénique une même substitution atteint le second degré, quelle que soit la nature de la substitution, on peut se trouver en présence de trois isomères, ayant même formule et même fonction chimique.

Ce cas se présente pour les trois diphénols : pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone, et pour les trisubstitués, tel le pyrogallol.

Les trois diphénols isomériques répondent à la même formule $C^6H^6O^2$, et renferment deux groupements OH susceptibles d'être remplacés par des éléments monoatomiques Cl, Br, I, ou des radicaux d'acides ($R - CO$), pour engendrer des éthers d'ailleurs isomériques entre eux. Sous ce rapport l'analogie est complète, et aucune de ces réactions n'est susceptible *a priori* de définir la nature de l'isométrie. Cependant, en poursuivant l'étude comparée de ces trois phénols, on s'aperçoit qu'ils possèdent des propriétés spéciales, qui semblent être la conséquence de l'éloignement plus ou moins grand des groupements fonctionnels, ou encore de leur position relative sur le noyau benzénique.

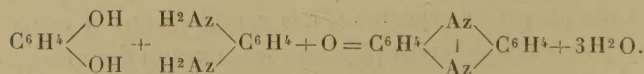
Ces réactions particulières sont peu nombreuses; nous citerons d'abord les données fournies par la Thermo-chimie, empruntées aux Mémoires de M. Berthelot.

Pyrocatéchine orthodiphénol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{avec une molécule de NaOH, développe....} \\ \text{avec une 2}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \\ \text{avec une 3}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \text{Cal} \\ 6,26 \\ 1,40 \\ 0,60 \end{array} \right\}$	Cal 8,27
Résorcine métadiphénol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{avec une molécule de NaOH, développe....} \\ \text{avec une 2}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \\ \text{avec une 3}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 8,22 \\ 7,36 \\ 0,70 \end{array} \right\}$	15,7
Hydroquinone paradiphénol	$\left\{ \begin{array}{l} \text{avec une molécule de NaOH, développe....} \\ \text{avec une 2}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \\ \text{avec une 3}^{\text{e}} \text{ » } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{» } \quad \quad \quad \text{....} \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 8,00 \\ 6,36 \\ 1,20 \end{array} \right\}$	15,50

Du Tableau précédent il ressort que la pyrocatéchine, phénol diatomique, dans lequel les deux fonctions sont voisines, est aussi celui chez lequel le caractère acide est le moins développé.

Outre cette distinction, il en existe une seconde, qui appartient en propre à la pyrocatéchine et lui est aussi particulière que la transformation de l'hydroquinone en quinone.

La pyrocatéchine, chauffée à 200°, avec de l'orthophénylène-diamine, donne un dérivé azoté, dans lequel les deux atomes d'azote se trouvent en para; il représente de l'anthracène, dont les deux groupes CH, servant de liaison aux deux résidus benzéniques, auraient été remplacés par Az :



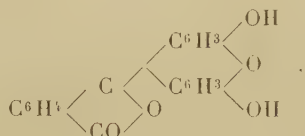
Le nouveau composé a reçu le nom de *phénazine*;

d'ailleurs, la pyrocatéchine conduit fréquemment aux dérivés anthracéniques.

Chauffée avec de l'anhydride phtalique, elle se transforme en alizarine, ou orthodioxyanthraquinone :



Tandis que la résorcine, son isomère, donne de préférence de la fluorescéine dont la constitution, établie par M. Baeyer, en fait un dérivé du triphénylméthane :



Cependant ce n'est pas là un caractère exclusif; l'hydroquinone également conduit à un isomère de l'alizarine, lorsqu'on la chauffe avec de l'anhydride phtalique; néanmoins la réaction de l'orthophénylène-diamine avec production d'azine, quoique moins facile à réaliser que celle des dialdéhydes (glyoxal) ou des dicétones, qui donnent des quinoxalines, constitue un moyen de fixer la position des groupes OH sur le noyau benzénique; étant admis toutefois que, seuls, les dérivés en ortho sont susceptibles de s'unir à l'orthophénylène-diamine.

La nouvelle réaction, que nous décrivons dans les pages suivantes, repose sur la propriété que possèdent les combinaisons haloïdes de l'antimoine, comprises dans la formule générale RX^3 , chlorure, bromure, iodure, fluorure, de donner avec les phénols ortho des dérivés de l'antimoinyle dans lesquels un résidu de phénol polyatomique R'' remplace 2 atomes d'élément halogène, laissant une combinaison du type trivalent $\text{R}'' = \text{Sb} - \text{Cl}$, $\text{R}'' = \text{Sb} - \text{Br}$,

$R'' = \text{Sb} - \text{I}$, dans lesquelles le chlore, le brome ou l'iode peuvent être remplacés par le groupement OH.

Réciproquement, la combinaison $R'' = \text{Sb} - \text{OH}$ fonctionne comme une base; elle échange facilement son groupe OH contre un élément-halogène ou un radical d'acide pour donner de véritables sels tels que le chlorure, l'acétate, le tartrate ou l'oxalate.

La production de ces substances, en milieu neutre ou acide, en solution alcoolique ou aqueuse, en fait une réaction plus simple et d'un emploi plus commode que les précédentes ⁽¹⁾. Sans doute les autres isomères peuvent, dans certains cas, donner lieu à des combinaisons; mais il est nécessaire d'agir en liqueur concentrée; le dépôt est alors floconneux, amorphe, incristallisable; la simple évaporation suffit pour le dissocier en oxyde d'antimoine et en phénol.

C'est le cas de la résorcine et de l'hydroquinone, qui ne donnent aucune combinaison avec le fluorure d'antimoine; cependant, avec le chlorure, il se produit parfois un précipité amorphe que l'alcool ou les hydracides dédoublent très facilement, et qui n'a rien de commun avec les combinaisons cristallisées des dérivés ortho.

L'introduction d'un résidu phénolique dans la molécule de l'oxyde d'antimoine semble avoir les mêmes conséquences que celles de l'oxygène. D'ailleurs, c'est une loi générale aussi vraie pour l'antimoine que pour le phosphore. La substitution de l'oxygène à l'élément halogène diminue la valence du radical substitué, et cette diminution est proportionnelle au nombre d'atomes d'élément halogène substitué.

L'antimoine est trivalent dans le trichlorure SbCl_3 ; en remplaçant Cl^2 par O, on obtient le chlorure d'antimo-

⁽¹⁾ Voir p. 2 et 3.

nyle $(\text{SbO})'\text{Cl}$, dans lequel le groupement $(\text{SbO})'$ est monovalent; il en est de même pour l'acide antimonieux ou dérivé hydroxylé de l'antimonyle $(\text{SbO})' - \text{OH}$.

Le phosphore offre un exemple du même ordre : la substitution de O à Cl^2 dans le pentachlorure PCl^5 donne l'oxychlorure POCl^3 dans lequel le groupement $(\text{PO})''$ est trivalent.

Il n'est donc pas étonnant que les combinaisons du type $\text{R}'' = \text{SbOH}$ conservent le caractère monovalent et le rôle basique. De fait, le radical $(\text{SbO})'$ et son dérivé hydroxylé $(\text{SbO})' - \text{OH}$, ou acide antimonieux, se comportent plutôt comme une base que comme un acide. Les antimonites alcalins sont très mal définis et instables; les sels de l'antimonyle sont au contraire cristallisés et se laissent diviser en deux catégories.

Dans la première se rangent les combinaisons dans lesquelles Sb''' triatomique est substitué à 3 H comme le trichlorure, le tribromure ou le triiodure, dérivant de 3 molécules de HCl, HBr ou HI, et le sulfate $\text{Sb}^{2'''}\text{S}^3\text{O}^{12}$, que l'on peut regarder comme le résultat de la substitution de $2\text{Sb}'''$ à H^6 dans 1 molécule triple d'acide sulfurique $\text{H}^6\text{S}^3\text{O}^{12}$. Dans la seconde se classent les sels où l'acide antimonieux entre par son groupement antimonyle: tels sont l'émétique $\text{C}^4\text{H}^4(\text{SbO})'\text{KO}^6$, et l'oxalate antimonio-potassique $\text{C}^2(\text{SbO})'\text{KO}^4$.

Les combinaisons appartenant à la première catégorie offrent une réaction particulière; l'eau les décompose, et cette décomposition a lieu en deux phases : dans la première, 1 atome d'oxygène se substitue à 2 atomes d'élément halogène; il en résulte un oxysel insoluble qui se dépose, tandis que l'hydracide formé se dissout et vient contribuer au maintien de la stabilité de la partie dissoute.

Si la proportion d'eau est suffisante, l'oxychlorure est à son tour décomposé, l'élément halogène enlevé; finale-

ment il reste l'acide antimonieux $(\text{SbO})' - \text{OH}$. Il convient toutefois d'excepter de cette règle le fluorure d'antimoine qui est soluble sans décomposition et, sous ce rapport, rappelle l'émétique.

M. Diite a étudié l'action de l'eau sur les sels d'antimoine et a rattaché la décomposition qui se produit aux phénomènes de dissociation découverts par H. Sainte-Claire Deville.

Lorsque le trichlorure d'antimoine SbCl_3 est mis au contact de l'eau, il est dissocié; de l'oxychlorure $(\text{SbO})'\text{Cl}$ se dépose et, comme nous l'avons dit, de l'acide chlorhydrique est mis en liberté. Cependant, la décomposition n'est pas complète, à moins que l'eau ne se trouve en excès par rapport au chlorure; il arrive un moment où elle s'arrête, et ce moment coïncide avec la mise en liberté d'une quantité d'acide égale à 159^{gr} par litre.

Dans le but d'éviter la présence d'une aussi forte proportion d'acide libre, et son action secondaire sur les combinaisons phénoliques, nous avons cherché à le remplacer par un sel neutre, ce qui nous a amené à dissoudre les combinaisons haloïdes de l'antimoine dans des solutions salines correspondantes.

Le trichlorure dans le chlorure de sodium, le tribromure et le triiodure dans le bromure et l'iode de potassium.

Nous avons ainsi obtenu des solutions de sels doubles, se prêtant très bien à la formation des combinaisons antimonio-phénoliques.

La suite des recherches nous a montré que l'introduction des sels n'était pas indispensable, l'union de l'oxyde d'antimoine et des phénols ayant également lieu en milieu acide.

Cependant, comme lesdites combinaisons sont solubles dans les hydracides et que, d'autre part, par suite de réactions secondaires, la combinaison est également colorée

nous avons, dans presque tous les cas, fait usage des sels doubles; en outre, avec le bromure et l'iodure d'antimoine, l'addition d'un iodure alcalin s'impose, l'oxyde d'antimoine est en effet très peu soluble dans les solutions étendues de ces hydracides; on obtient une liqueur très acide qui, dans beaucoup de cas, donne un résultat négatif ou insignifiant; nous ne mentionnerons dans ce qui suit que les résultats concernant le trichlorure d'antimoine et le chlorure de sodium; pour le bromure et l'iodure, nous n'avons fait qu'appliquer les mêmes données.

DISSOLUTION DU CHLORURE D'ANTIMOINE DANS LES SOLUTIONS
SATURÉES DE CHLORURE DE SODIUM.

Dans la première Partie de ce Travail, nous nous sommes occupé de savoir combien un poids donné d'acide chlorhydrique dissolvait d'oxyde d'antimoine; dans la seconde, nous avons étudié l'influence du chlorure de sodium; enfin, dans la troisième, nous établissons que ce sel joue le rôle de l'acide libre et peut être substitué entièrement à celui-ci.

1° *Dissolution de l'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu.* — Avec de l'acide chlorhydrique à 37 pour 100 d'HCl, on prépare une série de solutions mesurant toutes le volume de 100^{cc} et contenant des quantités d'acide chlorhydrique représentées par les nombres suivants : 5^{gr}, 15^{gr}, 20^{gr}, 25^{gr}, 30^{gr}, 35^{gr}. Dans chacune de ces solutions on introduit de l'oxyde d'antimoine; après un contact suffisant, on filtre pour séparer le résidu, qui est séché et pesé, par différence, on obtient le poids d'oxyde dissous; ce dernier, multiplié par le facteur 0,76, donne la quantité d'acide transformé en HCl :

N ^o .	Poids d'HCl employé.	Oxyde dissous.	Acide	
			neutralisé.	libre.
1.....	5	0,028	0,212	4,780
2.....	10	2,128	1,617	8,380
3.....	15	5,530	4,850	10,150
4.....	20	13,000	9,930	10,067
5... ..	25	18,768	14,263	10,737
6.....	30	24,300	18,468	11,530
7.....	35	30,800	23,424	11,575

Le Tableau ci-dessus indique les résultats obtenus; il montre d'abord que la quantité d'acide combiné suit une marche ascendante, et que, dès la proportion de 15 pour 100 d'acide employé, celle qui reste libre croît lentement. Au reste, elle se rapproche de la limite 159^{gr} par litre, quantité limite d'après les données de M. Ditte.

Cette limite, fixe pour les conditions précédentes, est, comme dans tous les phénomènes de dissociation, variable avec le milieu dans lequel on opère; elle peut être partiellement reculée à l'aide du chlorure de sodium et par voie directe, ou totalement supprimée par voie indirecte.

2^o *Influence du chlorure de sodium.* — Les solutions précédentes sont mises en présence d'un excès de sel marin; après douze heures de contact, on filtre et dans chacune d'elles, ainsi saturées de sel, on introduit 4^{gr} d'oxyde d'antimoine; on laisse en contact durant quelques heures, on sépare le résidu, qui est séché et pesé, de son poids, et, comme dans le cas précédent, on déduit la quantité d'acide neutralisé.

Le Tableau ci-après contient les résultats fournis :

N ^{os} .	Oxyde		Poids d'HCl	
	introduit.	dissous.	combiné.	libre.
1.....	4	2,31	1,85	3,00
2.....	4	2,50	1,90	6,50
3.....	4	2,50	1,90	8,00
4.....	4	2,50	2,00	8,00
5.....	4	2,50	1,85	9,00
6.....	4	2,50	1,85	9,50
7.....	4	2,50	1,90	9,50

L'inspection de la colonne qui contient le poids d'oxyde dissous montre qu'il est constant pour toutes les solutions, et ce fait semble indiquer que la constance est due à la présence du chlorure de sodium.

Enfin, si l'on ajoute dans chacune des solutions un excès de sel, et si on laisse couler une solution titrée de carbonate de sodium jusqu'à ce que le précipité d'oxychlorure cesse de se dissoudre, on trouve que le volume de liqueur alcaline employé est justement celui que réclame la neutralisation entière de l'acide.

Ce qui confirme ce que nous avons avancé, à savoir que le chlorure de sodium peut remplacer l'acide libre.

Afin de contrôler directement ce dernier point, nous avons fait l'expérience suivante: 15^{gr} de chlorure d'antimoine sont dissous dans 30^{cc} d'acide chlorhydrique à 37 pour 100 HCl, soit 11^{gr} de HCl; on amène le volume à 100^{cc} avec de l'eau distillée, on sature de sel marin, on en laisse un excès; dans cette solution, on verse de la liqueur normale de soude jusqu'à ce que le précipité refuse de se dissoudre, terme de la réaction. On trouve que le volume employé est 265^{cc}, soit celui qu'exige la neutralisation de l'acide ajouté pour la dissolution du chlorure.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE PAR VOIE VOLUMÉTRIQUE.

Les méthodes qui permettent de doser l'antimoine se divisent, comme celles de tous les métaux, en deux catégories :

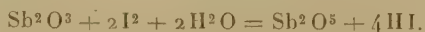
- 1° Méthodes pondérales ;
- 2° Méthodes volumétriques.

Nous ne nous occuperons que de ces dernières et nous citerons les deux principales. En premier lieu, celle de M. Schneider, qui consiste à décomposer le sulfure d'antimoine par HCl concentré, et à recueillir l'hydrogène sulfuré mis en liberté, dans un volume connu d'une solution titrée d'acide arsénieux. Il se forme du sulfure d'arsenic. Après élimination de l'hydrogène sulfuré, on titre la quantité d'acide arsénieux restant, et, par différence, on obtient celle qui a été transformée en sulfure ; on déduit ensuite la teneur en antimoine, en se basant sur l'équation de décomposition



La difficulté de ce procédé consiste dans la condensation complète de l'hydrogène sulfuré et dans le dépôt de soufre qui souvent se produit au moment de l'attaque du sulfure par l'acide chlorhydrique.

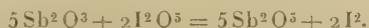
Dans la seconde méthode, due à M. Mohr, applicable à l'acide antimonieux dissous sous forme d'émétique, on oxyde l'acide antimonieux par l'iode, en présence du bicarbonate de sodium ; du poids d'iode employé on déduit celui de l'oxyde d'antimoine. L'équation de la réaction est, dans ce cas :



Ce procédé très rapide a l'inconvénient de présenter

de l'incertitude : on se sert comme indice de la fin de la réaction de l'empois d'amidon, mais la formation de l'iodure bleu d'amidon dans ce milieu alcalin est très fugace, et la fin du dosage est rendu par là difficile à saisir; généralement les nombres trouvés sont trop forts.

La nouvelle méthode que nous décrivons et qui nous a servi à doser l'antimoine dans les combinaisons antimonio-phénoliques ramène le dosage de ce métalloïde à une détermination d'iode; elle repose sur le fait suivant : lorsque l'acide antimonieux, soit libre ou combiné, est mis en présence de l'acide iodique, ce dernier est détruit, l'acide antimonieux passe intégralement à l'état d'acide antimonique, tandis qu'une quantité d'iode proportionnelle au poids d'acide iodique décomposé est mis en liberté :



D'après cette équation, 508 parties d'iode correspondent à 1460 parties de Sb^2O^3 , et une partie à 2,874 ou à 2,40 d'antimoine métalloïdique. En désignant par P le poids d'iode trouvé, celui de l'oxyde ou de l'antimoine sera donné par l'une des deux relations ci-après :

$$P \times 2,874 = \text{Sb}^2\text{O}^3. \quad P \times 2,40 = \text{Sb}.$$

Les solutions nécessaires pour ce dosage sont :

1° Une solution d'acide iodique; on l'obtient en dissolvant 50^{gr} de cet acide dans 250^{cc} d'eau distillée, on laisse reposer; on décante pour séparer l'iodate de baryum, qui accompagne souvent l'acide iodique commercial;

2° Une solution décime normale d'hyposulfite de sodium;

3° Une solution d'iodure de potassium au $\frac{1}{5}$;

4° De l'empois d'amidon récent.

Pratique de l'opération. — L'appareil dont on fait

usage est celui de Mohr ou de Frésenius, pour les dosages d'iode.

On introduit dans le ballon 0,50 ou 0,60 d'oxyde d'antimoine, on ajoute 20^{cc} à 25^{cc} de solution d'acide iodique, on adapte le tube à boule et l'on verse dans le tube condenseur 10^{cc} de solution iodurée. On porte lentement à l'ébullition, le liquide se colore en rose et de l'iode est mis en liberté; on maintient l'ébullition jusqu'à ce que le contenu du ballon soit incolore et que la totalité des vapeurs d'iode ait été condensée dans le tube, on détache ensuite ce dernier, on ajoute 100^{cc} d'eau distillée, 2^{cc} à 3^{cc} d'empois d'amidon. La burette étant garnie d'hypo-sulfite, on laisse couler de ce réactif jusqu'à disparition de la couleur bleue; on note le volume, en le multipliant par le facteur 0,0127, on aura le poids P d'iode correspondant. Il suffira alors de substituer à P le nombre trouvé dans l'une des deux relations précédentes, pour avoir celui de l'oxyde ou de l'antimoine.

Une série de dosages, pratiqués sur l'oxyde pur ou sur l'émétique, nous ont donné les nombres suivants :

Poids		
de Sb ² O ³ oxydé.	d'iode trouvé.	de Sb ² O ³ trouvé.
6 ^{gr}	2,032	6,05
2	0,680	2,02
1	0,342	0,985

Poids		Calculé pour
d'émétique employé.	de Sb ² O ³ trouvé.	C ⁴ H ⁴ O ⁶ .SbO.K,H ² O.
1 ^{gr}	41,8 pour 100	42 pour 100
2 ^{gr}	41,9 pour 100	

Le procédé que nous venons de décrire s'applique aussi bien à l'antimoine lui-même qu'à l'oxyde ou à ses

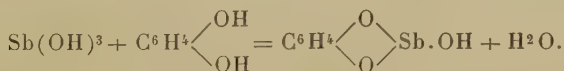
combinaisons. Celles-ci, en effet, peuvent être ramenées à l'état de sulfures par l'hydrogène sulfuré, le sulfure, traité par l'acide chlorhydrique et ultérieurement par le carbonate de sodium après élimination de l'hydrogène sulfuré, laisse de l'oxyde qui, débarrassé par lavage des chlorures, sera traité directement par l'acide iodique.

Il est nécessaire d'éliminer tous les acides qui ont une action sur l'acide iodique, tels que les hydracides, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique; on y parvient facilement en passant par le sulfure que l'on ramène à l'état d'oxyde. Enfin il n'est pas indispensable que celui-ci soit dissous; mais, pour assurer la régularité de l'oxydation, on peut le transformer en émétique; l'acide tartrique ou le bitartrate n'ont aucune action sur l'acide iodique.

Antimonyle-pyrocatéchine ($C^6H^4O^2 = Sb$)'.

Dans deux Notes, parues aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (¹), nous avons publié le résultat de nos recherches relatives à l'action du chlorure d'antimoine sur les phénols polyatomiques, en insistant sur ce point que, seuls, les phénols ayant les fonctions en position ortho étaient susceptibles de donner des combinaisons définies et cristallisées, et que cette circonstance était un caractère particulier aux ortho-hydroxylés.

Le corps qui prend naissance avec la pyrocatéchine avait été considéré comme un éther dérivant de l'acide antimonieux normal $Sb(OH)^3$, et formé selon l'équation



Les faits nombreux que nous avons ajoutés aux pre-

(¹) 9 mai 1892; 10 octobre 1892.

nières publications n'ont pas apporté de changement à cette manière de représenter la réaction; cependant nous pensons qu'il y a lieu d'abandonner la dénomination d'éther de l'acide antimonieux, et de considérer le dérivé hydroxylé, ainsi que ses analogues, comme des sels d'un groupement particulier $(C^6H^4O^2 = Sb)'$ monoatomique, l'antimonyle-pyrocatechine, répondant au radical antimonyle $(SbO)'$, dans lequel l'atome d'oxygène serait remplacé par un résidu phénolique $(C^6H^4O^2)''$.

La constitution de tous les dérivés pourrait alors être rapportée à celle de l'eau, ou d'un alcali, la potasse ou la soude; le dérivé hydroxylé serait représenté par une molécule d'eau $H-O-H$, dans laquelle un atome d'hydrogène serait remplacé par $(C^6H^4O^2 = Sb)'$ et deviendrait $(C^6H^4O^2 = Sb)' - OH$; les autres dérivés seraient compris dans la formule générale $(C^6H^4O^2 = Sb)' - R$, où R exprime un résidu d'acide. Cette manière de voir se trouve appuyée non seulement par l'existence des sels, mais aussi par ce fait qu'ils peuvent tous être obtenus en partant du produit hydroxylé, sur lequel on fait agir directement les acides; elle a, en outre, l'avantage de rapprocher tous ces composés des oxyhaloïdes de l'antimoine. Ceux-ci, en effet, traités par l'eau abandonnent l'élément halogène et reproduisent finalement de l'acide antimonieux; or, le même cas se présente lorsque les dérivés pyrocatechiques sont traités par ce liquide. La décomposition est toutefois plus ou moins rapide suivant l'élément halogène, le chlorure d'antimonyle-pyrocatechine est assez résistant, mais le bromure est facilement saponifié, et l'iodure et le fluorure le sont également à un degré plus prononcé.

En résumé, la substitution d'un résidu phénolique à l'oxygène de l'acide antimonieux ne modifie nullement son caractère basique aussi bien que l'aptitude à la dissociation avec formation d'acide antimonieux $(SbO-OH)$.

Ces préliminaires exposés, nous entrerons dans le détail de la préparation et des propriétés des composés.

Hydroxyantimonyle-pyrocatéchine ($C^6H^4O^2 = Sb$)' — OH.

Ce composé se forme lorsqu'on soumet le chlorure, le bromure ou l'iodure, et mieux le fluorure d'antimonyle-pyrocatéchine à l'action de l'eau ; on le prépare facilement par le procédé suivant :

On dissout 50^{gr} de pyrocatéchine dans 200^{cc} d'eau distillée ; on sature de sel marin, afin d'éviter l'action décomposante de l'eau sur le chlorure d'antimoine, et la présence de l'oxyde ou de l'oxychlorure $SbOCl$. D'autre part, on dissout 100^{gr} de $SbCl^3$ dans 200^{cc} de solution saturée de chlorure de sodium ; on neutralise avec le carbonate de soude, en présence d'un excès de sel, comme il a été dit à la page 9 ; lorsque le précipité qui prend naissance refuse de se dissoudre, on filtre. Les deux solutions sont portées sur bain-marie, on tiédit, on les mélange. Tout d'abord, il ne se fait aucun dépôt, mais après quelques minutes, la réaction se déclare, les cristaux apparaissent ; au bout de vingt-quatre heures, on décante le liquide, on essore les cristaux à la trompe, on lave avec un filet d'eau pour enlever l'eau-mère.

La masse cristalline est ensuite délayée dans l'eau distillée tiède, on laisse reposer, on décante et l'on continue ces lavages jusqu'à élimination de l'élément halogène, ce que l'on reconnaît avec le nitrate d'argent. Enfin, on dessèche à l'étuve à une température de 60° ou 70°.

Composition. — Après dessiccation dans la cloche à acide sulfurique, ils ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5O^3Sb$.
C	29,10-29,00	29,38
H	2,15- 1,90	2,04
Sb	48,00-48,20	48,97

Propriétés. — L'hydroxantimonyle-pyrocatéchine est en petits cristaux incolores, infusibles, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme; solubles dans les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique à l'ébullition, d'où il se dépose par refroidissement en cristaux représentant le dérivé halogéné. L'acide sulfurique le décompose en donnant du sulfate d'antimoine et de la pyrocatéchine, l'acide azotique le détruit avec énergie, il se forme de l'acide antimonique et de l'acide oxalique aux dépens de la pyrocatéchine. L'acide sulfhydrique le dédouble en sulfure d'antimoine et pyrocatéchine.

Sous l'influence de la chaleur, il charbonne, une partie de la pyrocatéchine distille et l'on peut la mettre en évidence par le perchlorure de fer et le carbonate de soude.

Action de l'anhydride acétique. — On chauffe en tube scellé à 115°-120° pendant deux heures, 4^{gr} de cristaux avec dix fois leur poids d'anhydride acétique; à la solution colorée qui n'abandonne rien par refroidissement, on ajoute de l'alcool; il se dépose un volumineux précipité blanc cailleboté d'oxyde d'antimoine à peu près pur; le liquide filtré et évaporé donne des cristaux de diacéthyl-pyrocatéchine. Un excès d'anhydride dédouble donc l'hydroxantimonyle en ses constituants.

Si l'on ajoute la quantité théorique d'anhydride dilué dans l'acide acétique cristallisable, la réaction est limitée, comme nous le verrons, à la substitution de l'acétyle à l'hydroxyle du dérivé pyrocatéchique.

Le chlorure d'acétyle réagit avec violence, dès la température ordinaire. Au contact des cristaux, il entre en ébullition et les dédouble en chlorure d'antimoine et pyrocatéchine diacétique.

On obtient le même résultat avec le chlorure de benzoïle.

Chlorure d'antimonyle-pyrocatéchine ($C^6H^5O^2 = Sb$)' — Cl.

Le dérivé chloré prend naissance, comme nous l'avons dit plus haut, dans l'action de la pyrocatéchine en solution salée sur le chlorure d'antimoine; généralement il se dépose un mélange de composé hydroxylé et chloré; en outre, comme le plus souvent, dans ce milieu acide, la pyrocatéchine se colore en brun, il est préférable d'opérer en solution alcoolique, l'alcool retenant les produits colorés.

On dissout 25^{gr} de chlorure d'antimoine dans 250^{cc} d'alcool éthylique ou méthylique anhydre, le chlorure se dissout sans décomposition; on ajoute au liquide clair 25^{gr} de pyrocatéchine dissous dans 50^{cc} d'alcool anhydre; au bout de quelques minutes de contact, apparaît un trouble, suivi d'un abondant dépôt de cristaux blancs incolores. Après vingt-quatre heures de repos, on décante, on lave avec l'alcool anhydre jusqu'à ce qu'il ne donne plus de trouble avec l'eau, on sèche à l'air puis à l'étuve. Si l'on examine au microscope la cristallisation, on y voit de très rates cristaux aciculaires d'hydroxyantimonyle, indice d'un commencement de décomposition très difficile à éviter.

Pour obtenir le chlorure pur, on pèse 15^{gr} d'acide chlorhydrique ordinaire, on ajoute 30^{gr} d'eau distillée, on chauffe au bain-marie, on introduit les cristaux provenant de la préparation en solution aqueuse ou alcoolique

jusqu'à refus, on laisse en contact durant un quart d'heure, pour permettre la saturation, on filtre chaud. Par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores de chlorure qui sont essorés à la trompe, séchés d'abord au-dessus de la potasse pour enlever l'excès d'hydracide; enfin, à l'étuve.

Propriétés. — Le chlorure d'antimonyle-pyrocatéchine est en cristaux portant une troncature sur l'un des angles. Il est isomorphe avec les autres dérivés halogènes, bromure et iodure, et même le fluorure, qui affectent la même forme cristalline; il jouit des mêmes propriétés que le dérivé hydroxylé. Infusible, insoluble dans les dissolvants ordinaires, il est décomposé par la chaleur.

L'eau les dissocie au même titre que l'oxychlorure, et les transforme en hydroxantimonyle-pyrocatéchine.

Composition. — Desséchés à l'étuve à $+100^{\circ}$, ils ont donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^2SbCl$.
C.....	27,00	27,3
H.....	1,90	1,5
Sb.....	45,00	45,5
Cl.....	13,6	13,4

Bromure d'antimonyle-pyrocatéchine ($C^6H^4O^2 = Sb$)Br.

Le bromure se forme comme le chlorure, lorsqu'on fait agir la pyrocatéchine sur une solution aqueuse ou alcoolique de bromure d'antimoine.

Dans l'un comme dans l'autre cas, on obtient le dérivé bromé mélangé avec une petite quantité d'hydroxantimonyle-pyrocatéchine, qui, repris par l'acide bromhydrique, donne le bromure pur.

125^{gr} d'acide bromhydrique, de densité 1,50, sont addi-

tionnés de 250^{cc} d'eau distillée, on sature de bromure de potassium, et l'on en laisse un excès, puis on ajoute l'oxyde d'antimoine obtenu par voie humide, jusqu'à ce qu'il refuse de se dissoudre. On filtre et l'on obtient ainsi une solution neutre de bromure d'antimoine. D'autre part, on dissout dans 125^{cc} de solution saturée de bromure de potassium, 25^{gr} de pyrocatechine; on mélange les deux liqueurs, il se forme un précipité cristallin incolore; après vingt-quatre heures de repos, on décante, on lave à l'eau acidulée par l'acide bromhydrique, pour enlever le bromure de potassium, on essore ensuite à la trompe, et l'on fait cristalliser dans l'acide bromhydrique étendu de trois fois son volume d'eau, en suivant un procédé identique à celui qui donne le chlorure.

Propriétés. — Le bromure d'antimonyle-pyrocatechine est en cristaux incolores identiques au chlorure. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les dissolvants neutres, mais il est dissous par les acides chlorhydrique, iodhydrique et fluorhydrique. L'eau le dissocie facilement avec régénération d'hydroxantimonyle-pyrocatechine.

Desséché à + 100°, il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ⁴ O ² Sb Br).
C.....	22,8	23,3
H.....	1,6	1,2
Sb.....	38,0	38,9
Br.....	31,0	29,2

Iodure d'antimonyle-pyrocatechine (C⁶H⁴O²=Sb)⁺— I.

La préparation de l'iodure est, de tous les dérivés, celle qui présente le plus de difficulté. Comme il est très soluble dans l'acide iodhydrique, on ne peut employer la

crystallisation dans ce véhicule, il devient nécessaire de l'obtenir de premier jet; on y parvient par le procédé suivant.

50^{gr} d'acide iodhydrique à 50 pour 100 sont étendus de cinq fois leur volume d'eau distillée, on sature d'iodure de potassium et l'on en ajoute un excès, en tout environ 125^{gr}, puis on introduit l'oxyde d'antimoine jusqu'à refus, on filtre et l'on dissout 25^{gr} de pyrocatéchine; aucun précipité ne se forme.

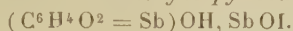
D'autre part, dans 50^{cc} d'eau distillée, on dissout 15^{gr} de pyrocatéchine, on chauffe vers 50°, on introduit la première solution; il se sépare un précipité blanc cristallin d'iodure, que l'on essore à la trompe et que l'on sèche sur la potasse.

Propriétés. — A l'état hydraté, l'iodure est incolore, mais par dessiccation il prend une teinte rouge plus ou moins accentuée; abandonné à l'air il reprend la couleur jaune.

La coloration rouge correspond à un commencement de décomposition avec formation d'oxyiodure d'antimoine. Il se transforme facilement en dérivé hydroxylé, même en présence d'un excès d'acide iodhydrique, et présente les mêmes caractères que le bromure et le chlorure.

Composition. — Desséché à 50°, puis au-dessus de la potasse caustique, il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ⁴ O ² =Sb)—I, H ² O.
C.....	19,8	20,2
H.....	1,5	1,1
Sb.....	33,00	33,8
I.....	36,00	35,8

Oxyiodure d'antimonyle-pyrocatechine

Ce composé prend naissance lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'eau-mère d'où s'est déposé l'iodure. Il constitue un précipité rouge orangé, insoluble dans l'eau et dissocié facilement par ce liquide, avec mise en liberté d'acide iodhydrique.

Composition. — Desséché à $+ 100^{\circ}$, il donne à l'analyse :

	Trouvé. $\swarrow$	Calculé pour $C^6H^5O^4Sb^2I.$
C.	13,8	14,1
H.	1,0	0,98
Sb.	47,9	47,2
I.	24,3	25,0

Fluorure d'antimonyle-pyrocatechine ($C^6H^4O^2 = Sb$)—Fl.

Le fluorure se prépare, comme les autres dérivés, en mélangeant une solution aqueuse de fluorure d'antimoine avec une solution également aqueuse de pyrocatechine.

Le fluorure d'antimoine étant soluble dans l'eau sans éprouver le phénomène de dissociation, commun aux dérivés haloïdes de l'antimoine, la préparation se trouve simplifiée.

On sature d'oxyde d'antimoine 25^{cc} d'acide fluorhydrique commercial étendu de cinq fois son volume d'eau, on filtre, on ajoute 15^{gr} de pyrocatechine dissous dans 50^{cc} d'eau distillée. Il se fait un précipité blanc cristallisé que l'on sépare, essore et lave avec un filet d'eau.

Le précipité, séché à la température ordinaire, est repris par l'acide fluorhydrique étendu et bouillant; par le refroidissement on obtient une brillante cristallisation.

Propriétés. — Le fluorure se présente en cristaux tabulaires identiques avec le chlorure ou le bromure, possédant les mêmes propriétés et également dissocié par l'eau avec régénération de $(C^6H^4O=Sb)'-OH$.

Composition. — Desséché à $+100^\circ$, il fournit à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^2.Sb.Fl.$
C.....	28,7	29,1
H.....	1,5	1,6
Sb.....	48,1	48,5
Fl.....	7,0	7,6

Oxalate d'antimonyle-pyrocatechine $(C^6H^4O^2=Sb)$, C^2HO^4 .

Cette combinaison s'obtient par l'action d'une solution chlorhydrique de chlorure d'antimonyle-pyrocatechine sur l'oxalate acide de potassium.

On dissout 15^{gr} de chlorure dans l'acide chlorhydrique ordinaire étendu de 3^{vol} à 4^{vol} d'eau, et bouillant; d'autre part on introduit dans une capsule 500^{cc} de solution saturée d'oxalate acide de potassium, on porte à l'ébullition et on laisse couler la solution de chlorure; il se forme un précipité, on laisse refroidir.

Le précipité est jeté sur un filtre, lavé à l'eau distillée, séché à l'air, puis à l'étuve.

Propriétés. — L'oxalate est en aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, indécomposables par ce liquide, donnant à l'analyse des quantités d'acide oxalique et d'antimoine correspondant à la formule ci-dessus.

	Trouvé.	Calculé pour $(C^6H^4O^2=Sb)C^2HO^4$.
Acide oxalique.....	27,4	28,2
Antimoine	37,15	37,5

Acétate d'antimonyle-pyrocatéchine ($C^6H^4O^2 = Sb$), $C^2H^3O^2$.

L'acétate s'obtient par l'action de l'anhydride acétique sur l'hydroxantimonyle-pyrocatéchine en présence d'un excès d'acide acétique cristallisable.

Nous avons dit plus haut que l'action directe de l'anhydride acétique aussi bien que du chlorure d'acétyle aboutissait à la scission de la molécule de l'hydroxantimonyle-pyrocatéchine ou ses constituants. Si l'on dilue l'anhydride dans l'acide acétique et si l'on ajoute une petite quantité de chlorure pour amorcer la réaction, le dérivé se dissout et se transforme en acétate.

On pèse 25^{gr} d'acide acétique cristallisable, on ajoute 10^{gr} d'anhydride acétique et 6^{gr} à 8^{gr} de chlorure d'antimonyle ou de dérivé hydroxylé; on chauffe; la dissolution est très pénible; on ajoute 2^{cc} à 3^{cc} de chlorure d'acétyle; de l'acide chlorhydrique se dégage et l'on obtient une solution claire jaune, que l'on concentre jusqu'à réduction de moitié; on reprend par le toluène bouillant, qui dissout le tout sauf une petite partie huileuse; on évapore, il se dépose des cristaux microscopiques d'acétate.

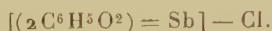
L'acétate jouit des propriétés des autres combinaisons, la présence de l'anhydride acétique ou du chlorure la rend soluble dans les dissolvants neutres, propriété qui disparaît avec le sel sec.

Composition. — Desséché au-dessus de la potasse, puis à l'air, il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour ($C^6H^4O^2 = Sb$), $C^2H^3O^2$.
C.....	33,8	33,3
Sb.....	42,1	41,8

ACTION DU TRICHLORURE D'ANTIMOINE SUR LA RÉSORCINE.

La résorcine, en présence du chlorure d'antimoine, ne donne le plus souvent aucune combinaison; cependant, en solution concentrée, aqueuse ou alcoolique, il se produit un précipité blanc floconneux, amorphe, incristallisable, qui semble répondre à la formule



Lorsque l'action a lieu en présence de l'alcool, le précipité volumineux se résout peu à peu en un faible résidu dense, cristallisé, constitué par de l'oxychlorure à peu près pur, provenant de la décomposition de la combinaison précédente.

Avec l'hydroquinone les choses sont beaucoup plus simples; nous n'avons pu réaliser en aucun cas une combinaison même passagère.

CONSTITUTION DE L'HYDROXANTIMONYLE-PYROCATÉCHINE.

L'ensemble des faits que nous avons décrits indique d'une manière suffisante la présence d'un groupement $Sb'' - OH$, dans la molécule; d'autre part l'hydroxyle OH se trouve uni à l'antimoine puisque le dérivé chloré, bromé ou fluoré, régénère l'hydroxyle, par l'action de l'eau, au même titre que $SbOCl$ est changé en $SbOOH$.

Il restait à montrer que ledit groupement $Sb'' - OH$ était uni à la pyrocatechine par les deux fonctions phénoliques.

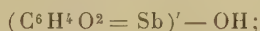
Pour cela nous avons eu recours à une réaction décrite il y a quelques années ⁽¹⁾: Lorsque la pyrocatechine ou

(¹) Thèse de diplôme supérieur de Pharmacien, et *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1893.

la résorcine, sont mises en présence de l'aldéhyde éthylique et d'une petite quantité d'acide sulfurique, il se forme une combinaison que nous avons appelée *acétal résorcinique* ou *pyrocatéchine*. Or, si l'on fait agir l'aldéhyde ordinaire, sur l'hydroxantimonyle-pyrocatéchine, ou bien sur la pyrocatéchine dissoute dans une solution d'un haloïde de l'antimoine, il se forme exclusivement le dérivé de l'antimonyle-pyrocatéchine, et l'aldéhyde reste sans action.

Par contre, si l'on remplace la pyrocatéchine par la résorcine qui ne contracte pas de combinaison antimonique, l'union de l'aldéhyde avec la résorcine est intégrale.

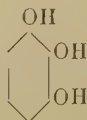
Cette réaction établit manifestement que les fonctions phénoliques entrent en jeu dans la combinaison et indique que le résidu $\text{Sb}'' - \text{OH}$ est uni au noyau pyrocatéchique par lesdites fonctions, ce qui conduit à la formule de constitution suivante



celle des autres dérivés en découle ; il suffit, pour l'obtenir de remplacer OH par un groupement monoatomique R.

ANTIMONYLE-PYROGALLOL.

Le pyrogallol est un phénol triatomique dont la constitution a été longtemps indécise ; à l'heure actuelle il est admis que les trois fonctions phénoliques sont en position ortho, par rapport à la fonction médiane, c'est-à-dire occupent les positions 1.2.3 :



En tant que phénol ortho, il devait donner avec le chlo-

rure d'antimoine des combinaisons cristallisées, analogues à celles de la pyrocatéchine; l'expérience est venue confirmer cette induction et montrer le parallélisme complet qui existe entre les dérivés antimoniés de ces deux phénols.

La présence d'une troisième fonction phénolique, dans le noyau pyrogallique, semble donner à ce composé des aptitudes plus grandes à la combinaison. C'est ainsi qu'il décompose l'émétique avec mise en liberté de tartrate acide de potassium et formation d'hydroxantimonyle-pyrogallol, tandis que la pyrocatéchine est sans action, tout au moins apparente, sur ce sel. Le dédoublement de l'émétique par le pyrogallol avait été observé avant nous par M. Rosing, qui a publié le résultat de ses recherches dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. XLVI).

L'auteur décrit la combinaison sous le nom de *pyrogallate d'antimoine*.

Nous montrerons que le pyrogallol, comme la pyrocatéchine, uni à l'oxyde d'antimoine, renferme un groupement particulier monoatomique, que nous représenterons par la formule $(C^6H^4O^3 = Sb)'$, susceptible de donner un hydroxyle, un chlorure, bromure, iodure, etc., constituant des sels définis et cristallisés compris dans la formule générale $(C^6H^4O^3 = Sb)' - R$, dans laquelle R représente un résidu monoatomique, établissant ainsi nettement le rôle des deux positions phénoliques placées en ortho.

Hydroxantimonyle-pyrogallol $(C^6H^4O^3 = Sb) - OH$.

Ce composé prend naissance dans le dédoublement du dérivé chloré, bromé, iodé ou fluoré; ceux-ci, soumis à des lavages à l'eau tiède abandonnent l'élément halogène, et laissent le dérivé hydroxylé.

On le prépare le plus facilement par l'action d'une solution de pyrogallol sur une solution tartrique d'oxyde d'antimoine. La base qui forme le tartrate n'a aucune influence, et la décomposition se produit aussi bien avec l'émétique de sodium, d'ammonium ou de phénylhydrazine, surtout si l'on opère à une douce chaleur.

On dissout 50^{gr} d'émétique dans 500^{cc} d'eau distillée chaude, on filtre et l'on ajoute 25^{gr} de pyrogallol dissous dans 100^{cc} d'eau. Le mélange des deux solutions détermine un trouble, et au bout de quelques minutes se déposent de petits cristaux du dérivé hydroxylé; après quelques heures de contact, on essore les cristaux, on les lave à l'eau distillée et on les sèche à l'air, puis à l'étuve.

Propriétés. — L'hydroxantimonyle-pyrogallol est en cristaux incolores, insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme; il se dissout dans les hydracides qui le transforment en sels correspondants; avec les alcalis il se colore en brun foncé en donnant des combinaisons mal définies.

Composition. — Desséché à + 100° il a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁵ O ⁴ Sb.
C.....	27,2	27,5
H.....	1,3	1,0
Sb.....	45,3	45,9

Chlorure d'antimonyle-pyrogallol (C⁶H⁴O³ = Sb) — Cl.

Ce sel se forme par l'action directe du chlorure d'antimoine sur le pyrogallol en solution aqueuse ou alcoolique, ou bien en dissolvant l'hydroxantimonyle-pyrogallol dans l'acide chlorhydrique.

A 500^{cc} de solution neutre de chlorure d'antimoine,

préparée comme il a été indiqué et chauffée à 60°-70, on ajoute 50^{gr} de pyrogallol dissous dans 100^{cc} de solution saturée de sel marin; après quelques heures de contact, et pendant le refroidissement, le fond et les parois se recouvrent d'une abondante cristallisation de chlorure; on décante l'eau-mère, on essore les cristaux, on les lave avec de l'eau chlorhydrique jusqu'à élimination de l'antimoine; enfin, on sèche à l'air, puis à l'étuve. Généralement, et par suite de l'action secondaire de l'acide chlorhydrique sur le chlorure, on obtient un corps légèrement teinté en brun, très difficile à décolorer, même par le noir à l'ébullition; aussi est-il préférable de s'adresser au procédé par l'alcool, qui cependant a l'inconvénient d'être beaucoup plus lent.

Dans 200^{cc} d'alcool méthylique anhydre on dissout 25^{gr} de chlorure d'antimoine, on ajoute ensuite 25^{gr} de pyrogallol dissous dans 50^{cc} du même alcool. La cristallisation est lente à se produire, mais une fois déterminée, elle progresse rapidement, et l'on obtient un dépôt blanc brillant, tandis que l'alcool reste chargé des impuretés.

Après quelques jours de contact et lorsque la formation du dérivé chloré peut être considérée comme terminée, on décante, on lave à l'alcool chlorhydrique, on essore et l'on sèche.

Dans les deux cas, et comme pour celui de la pyrocatechine, on évite difficilement, au moment des lavages, la saponification partielle du composé. Pour avoir le chlorure pur, on étend de l'acide chlorhydrique ordinaire de trois fois son volume d'eau et on le porte à l'ébullition, puis on introduit du chlorure jusqu'à saturation; on filtre bouillant et, par le refroidissement, on obtient une belle cristallisation du dérivé chloré.

Propriétés. — Le chlorure d'antimonyle-pyrogallol est en cristaux ressemblant au dérivé pyrocatechique; il pos-

sède les mêmes propriétés à l'égard des dissolvants et, comme lui, il est dissocié par l'eau et transformé en hydroxantimonyle-pyrogallol.

La formule déduite de l'analyse est représentée par le même schéma ; en effet, nous avons trouvé :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^3SbCl$.
C.....	25,5	25,8
H.....	1,7	1,4
Sb.....	42,5	42,9
Cl.....	12,4	12,7

Bromure d'antimonyle-pyrogallol ($C^6H^4O^3 = Sb$)'-Br.

Ce sel prend naissance lorsqu'on met le pyrogallol en présence du bromure d'antimoine, ou par l'action de l'acide bromhydrique sur l'hydroxantimonyle-pyrogallol. De l'acide bromhydrique est étendu de quatre fois son volume d'eau et additionné d'un excès de bromure de potassium ; on introduit l'oxyde d'antimoine jusqu'à refus, on filtre. D'autre part, on dissout le pyrogallol dans de l'eau saturée de bromure et l'on mélange les deux solutions. On obtient un précipité blanc cristallisé qui est séparé, essoré, lavé avec un filet d'eau et desséché à l'air.

Pour obtenir le bromure pur, on dissout le produit précédent dans l'acide bromhydrique étendu et bouillant ; on filtre et, par refroidissement, on obtient des cristaux incolores qui généralement prennent une teinte légèrement brune par la dessiccation.

Propriétés. — Le bromure d'antimonyle-pyrogallol est un corps solide et cristallisé, en cristaux ressemblant au chlorure d'antimonyle-pyrocatechine, présentant comme ces derniers une troncature sur l'un des angles ; insolubles

dans les dissolvants ordinaires et neutres, ils sont dissous facilement par l'acide chlorhydrique ou fluorhydrique, ou iodhydrique; enfin, l'eau les dissocie avec facilité, avec mise en liberté d'acide bromhydrique et formation du dérivé hydroxylé.

Composition. — Après dessiccation, ils ont donné à l'analyse les nombres ci-après :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^3SbBr.$
C.....	21,8	22,2
H.....	1,5	1,2
Sb.....	37,3	37,0
Br.....	24,8	24,6

Iodure d'antimonyle-pyrogallol ($C^6H^4O^3 = Sb$)—I.

L'iodure d'antimonyle-pyrogallol étant très soluble dans l'acide iodhydrique, son obtention, comme celle du dérivé pyrocatéchique, présente une certaine difficulté qui provient de la facilité avec laquelle l'iodure est saponifié et transformé en composé hydroxylé.

On l'obtient en déplaçant l'iodure par le pyrogallol. On prépare d'abord la solution neutre, tout au moins aussi peu acide que possible, d'iodure d'antimoine et de potassium, en saturant d'iodure de potassium 50^{gr} d'acide iodhydrique à 50 pour 100, amenés à 200^{cc} avec de l'eau distillée. D'autre part, on dissout 25^{gr} de pyrogallol dans 50^{cc} d'eau distillée chaude, et dans cette solution on laisse couler la précédente, jusqu'à cessation de trouble; on obtient un précipité blanc cristallisé, on le jette sur un filtre, on l'essore à la trompe, on le sèche entre des doubles de papier filtre et on le met en digestion avec une petite quantité d'eau chargée d'acide iodhydrique, pour enlever l'iodure qui pourrait s'y trouver. On essore à nou-

veau enfin à l'air, puis sur la potasse caustique. Ainsi obtenu, il est incolore, mais retient des quantités d'eau variables, que seul un séjour prolongé sur la potasse peut enlever. Si on le dessèche à l'étuve, il devient d'abord jaune vers 40° , en se déshydratant; au voisinage de 60° , il prend une teinte rouge prononcée; cette teinte disparaît à la température ordinaire, pour faire place à la primitive.

Propriétés. — Elles sont communes avec le chlorure et le bromure; une petite quantité d'eau les décompose, avec formation d'oxyiodure, mais un grand excès les dissout. La solution iodhydrique ne laisse déposer aucune cristallisation, quelle que soit la concentration.

Composition. — Séché à $+80^{\circ}$ pendant plusieurs heures, puis sur la potasse, nous avons obtenu, à l'analyse, les nombres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^3SbI$.
C.....	19,1	19,4
H.....	1,4	1,0
Sb.....	32,0	32,3
I.....	34,4	34,2

Oxyiodure d'antimonyle-pyrogallol.

Ces composés représentent un mélange en proportion variable du dérivé hydroxylé et d'oxyiodure d'antimoine. Ils ont un aspect qui varie du jaune orangé au rouge intense, suivant la teneur en oxyiodure.

On les obtient en soumettant l'eau-mère d'où s'est déposé l'iodure à l'action de la chaleur, suivie d'addition d'eau chaude. Il se dépose des précipités de couleur et de composition variables. Par suite de la grande solubilité de l'iodure dans l'acide iodhydrique, on ne peut, comme pour

les autres dérivés, les amener à un type défini, et telle est la raison pour laquelle nous n'insistons pas sur les formules.

Fluorure d'antimonyle-pyrogallol ($C^6H^4O^3 = Sb$) — Fl.

Le fluorure se forme facilement en mélangeant une solution de fluorure d'antimoine avec une solution de pyrogallol.

Généralement, le précipité est plus lent à se produire que celui du chlorure ou du bromure; néanmoins, il se dépose aussi abondamment que les deux premiers. Il est bon d'agiter ces solutions pour éviter autant que possible le dépôt sur les parois, les cristaux s'y attachent et l'on ne peut alors que difficilement les séparer.

On les purifie en les cristallisant dans l'acide fluorhydrique étendu. Le fluorure est en cristaux incolores ayant les propriétés des autres combinaisons analogues.

Composition. — Après dessiccation, il a donné à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4O^3SbFl$.
C.....	27,00	27,3
H.....	1,6	1,5
Sb.....	45,2	45,6
Fl.....	6,8	7,2

Oxalate d'antimonyle-pyrogallol ($C^6H^4O^3 = Sb$), C^2HO^4 .

On dissout le chlorure ou le dérivé hydroxylé dans HCl étendu et bouillant, on étend d'eau chaude jusqu'à commencement de précipité persistant, et l'on verse une solution chaude et concentrée d'oxalate acide de potassium. Le sel insoluble se dépose sous la forme d'un précipité

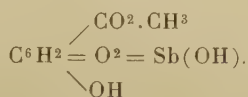
floconneux. On décante, on lave à l'eau distillée et l'on sèche à l'air, puis à l'étuve.

L'oxalate est en aiguilles incolores minces, semblables au dérivé pyrocatéchique, dont il partage d'ailleurs les propriétés : infusible, insoluble dans l'eau, il est décomposé par l'eau de chaux ou de baryte avec mise en liberté d'acide oxalique et formation d'un oxalate correspondant.

Composition :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^5O^7Sb$.
Acide oxalique.....	27,4	27,0
Antimoine.....	35,6	36,0

Hydroxantimonyle-gallate de méthyle



Ce dérivé se prépare par l'action du chlorure d'antimoine sur le gallate de méthyle en solution alcoolique.

On dissout 25^{gr} de chlorure d'antimoine dans 150^{cc} d'alcool méthylique pur, distillé sur la baryte caustique; on ajoute 25^{gr} de gallate de méthyle, dissous dans 100^{cc} du même alcool. Après quelques jours de contact, il commence à se déposer une poudre blanche cristallisée dont la quantité augmente lentement, mais progressivement, jusqu'à occuper environ la moitié du liquide.

On décante la partie liquide, on lave avec de l'alcool anhydre; finalement, lorsque le chlorure d'antimoine a été enlevé, on essore.

Le produit ainsi obtenu est un mélange des dérivés hydroxylé et chloré; on le lave à l'eau bouillante jusqu'à

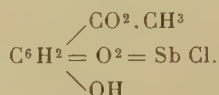
élimination de l'élément halogène, puis on l'essore et on le sèche.

Ainsi préparé, l'hydroxantimonyle-gallate de méthyle est en petits cristaux insolubles dans l'eau, très peu solubles dans les alcalis; il se dissout, quoique péniblement, dans les hydracides.

Composition. — Desséché, il donne à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^7O^6Sb.$
C.....	29,8	30,0
H.....	2,6	2,1
Sb.....	37,4	37,6

Chlorure d'antimonyle-gallate de méthyle



Ce composé prend naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le dérivé hydroxylé.

Un mélange d'acide chlorhydrique ordinaire (100^{cc}) et d'eau distillée (300^{cc}) est chauffé sur un bain-marie, on introduit le corps précédent jusqu'à saturation, on filtre et on laisse refroidir lentement.

On obtient une brillante cristallisation, composée de cristaux incolores, ayant, au microscope, le même aspect et les mêmes propriétés que le chlorure d'antimonyle-pyrogallol.

Composition :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^6O^5Sb\text{ Cl.}$
Sb.....	35,8	35,5
Cl.....	10,8	10,5

SÉPARATION ET DOSAGE DES TROIS DIPHÉNOLS : PYROCATÉCHINE,
RÉSORCINE, HYDROQUINONE.

La méthode que nous décrivons est basée sur un ensemble de propriétés que nous avons eu occasion d'observer au cours de nos recherches sur les phénols; en les combinant nous sommes parvenu à fonder un procédé qui donne des résultats suffisamment approchés pour tenter une séparation.

Le principe sur lequel il repose est le suivant : si, dans un mélange des trois diphénols, on verse du fluorure d'antimoine, la pyrocatechine seule se dépose sous forme de fluorure d'antimonyle-pyrocatechine.

La résorcine et l'hydroquinone ne sont nullement précipitées.

Si, dans la solution débarrassée de pyrocatechine, on ajoute de l'aldéhyde, la résorcine se dépose complètement, ou à peu près, à l'état d'acétal résorcinique.

Enfin, la solution privée de pyrocatechine, de résorcine et d'aldéhyde, additionnée d'acide iodique, donne avec facilité de la quinhydrone verte, insoluble.

L'insolubilité de tous ces corps, quoique complète dans l'eau distillée froide, est naturellement modifiée par les conditions de l'expérience; ainsi, pour favoriser la précipitation de la résorcine, on agit en liqueur acide, une petite quantité d'antimonyle-pyrocatechine reste en solution, mais on peut la retrouver si, après élimination de la résorcine, on ajoute de l'eau.

Nous avons fait des essais, sur 5^{gr} des trois phénols mélangés, de la manière suivante : on les dissout dans 500^{cc} d'eau bouillante; on ajoute 30^{cc} de fluorure d'antimoine, obtenu en saturant d'oxyde d'antimoine, 20^{gr} d'acide fluorhydrique étendus de 80^{gr} d'eau; on laisse reposer

quelques heures; la pyrocatéchine se sépare, on ajoute de l'eau pour parfaire la précipitation, on filtre, on essore, on sèche et l'on pèse. Le liquide filtré est chauffé sur un bain-marie; on introduit, par petites portions, une solution d'aldéhyde ordinaire au $\frac{1}{10}$ acidulée par l'acide fluorhydrique, l'acétal résorcinique se produit rapidement; en une heure, la transformation de la résorcine est opérée; on laisse reposer quelque temps, on filtre, on lave et l'on pèse.

Le filtratum, qui ne contient plus que le fluorure d'antimoine et l'hydroquinone, est traité par l'hydrogène sulfuré; le sulfure d'antimoine est séparé, le liquide filtré est débarrassé par chauffage au bain-marie de l'hydrogène sulfuré, puis additionné de carbonate de chaux pour séparer l'acide fluorhydrique. On ajoute une solution d'acide iodique, on obtient d'abord un précipité brun qui se transforme en quelques minutes en aiguilles vertes de quinhydrone. Lorsque la proportion d'acide iodique est trop forte, au lieu de quinhydrone, il se forme directement des aiguilles jaunes de quinone.



L'action de l'acide gallique sur l'émétique se trouve décrite dans le Traité de Berzélius. A l'époque du chimiste suédois on considérait la combinaison comme un sel ordinaire, l'oxyde d'antimoine étant uni à l'acide gallique par la fonction acide, constituant ainsi un gallate d'antimonyle $\text{C}^6\text{H}^2(\text{OH})^3\text{CO}^2(\text{SbO})$ au même titre que l'émétique était un tartrate double de potassium et du même radical.

Depuis, cette combinaison n'a pas été l'objet d'autres travaux relatifs à sa constitution. L'acide gallique renfer-

mant tout à la fois un carboxyle et trois fonctions phénoliques, il était à supposer, d'après les faits précédents, que l'oxyde d'antimoine était uni aux fonctions phénoliques en ortho, laissant le carboxyle libre. L'existence de l'antimonyle-gallate de méthyle rendait cette supposition probable; afin d'ajouter d'autres preuves, nous avons préparé quelques combinaisons directement avec l'acide hydroxantimonyle-gallique.

Ce corps, qui n'est autre que l'ancien gallate d'antimoine, se prépare facilement en précipitant une solution chaude d'émétique par l'acide gallique ou bien en remplaçant l'émétique par une solution de SbCl^3 dans le chlorure de sodium. Dans ce dernier cas, il se dépose un mélange de dérivé chloré et hydroxylé qui, lavé à l'eau bouillante, abandonne l'élément halogène.

Nous ne reviendrons ni sur la formule, ni sur les propriétés qui sont connues depuis longtemps, nous décrirons seulement quelques composés nouveaux.

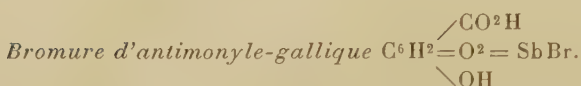


Ce composé prend naissance dans l'action du chlorure d'antimoine sur l'acide gallique, ou bien, en dissolvant l'hydroxantimonyle-gallique, dans l'acide chlorhydrique additionné de deux fois son volume d'eau.

Il constitue des aiguilles microscopiques, insolubles, abandonnant très facilement le chlore par des lavages à l'eau distillée.

Composition. — Desséché sur la potasse, puis à l'étuve, il donne, à l'analyse :

		Calculé pour $C^7H^4O^5SbCl$.
	Trouvé.	
Sb	37,3	37,0
Cl	10,2	10,9

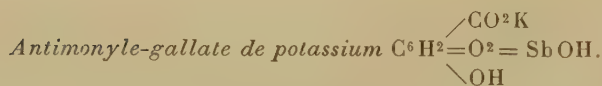


Le dérivé bromé se forme en faisant agir une solution bromurée de bromure d'antimoine sur l'émétique ou en faisant cristalliser l'hydroxantimonyle-gallique dans l'acide bromhydrique étendu de trois fois son poids d'eau.

Il constitue des cristaux incolores hygroscopiques, facilement dissociés par l'eau, avec mise en liberté de l'élément halogène.

Composition :

		Calculé pour $C^7H^4O^5SbBr$.
	Trouvé.	
Br	21,9	21,7
Sb	32,1	32,6



Ce sel, qui constitue l'émétique de l'acide gallique, se prépare en dissolvant l'hydroxantimonyle-gallique dans une solution bouillante de bicarbonate de potassium; par refroidissement, il se dépose de petits cristaux microscopiques.

L'émétique gallique est soluble dans l'eau; ses solutions sont précipitées par les acides, avec régénération du composé hydroxylé.

Composition. — Desséché à l'étuve, à 100°, il a donné :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁴ O ⁶ SbK.
K.....	10,90	11,3
Sb.....	35,20	34,9

Les faits que nous avons mentionnés établissent la constitution du gallate d'antimoine. Le sel de potassium et l'antimonyle-gallate de méthyle montrent que, dans la molécule du dérivé antimonié, le carboxyle est libre; les dérivés chloré et bromé indiquent que, dans ce composé comme dans celui du pyrogallol ou de la pyrocatechine, l'oxyde d'antimoine est uni aux fonctions phénoliques; on se trouve ainsi conduit à donner à ce corps la formule que nous avons adoptée.

CONCLUSIONS.

1° Les combinaisons que nous avons décrites sous le nom d'*antimonyle - pyrocatechine*, *antimonyle - pyrogallol*; etc., ont été considérées comme contenant le groupement SbOH uni à un résidu de phénol polyatomique RO² et comprises dans la formule générale RO²=Sb—OH.

Au nom primitivement donné d'*éthers antimonieux* des phénols, ce qui semblait attribuer à SbO²H le rôle d'un acide énergétique, nous avons substitué celui d'*antimonyle-phénols*.

2° Nous avons montré que certains phénols polyatomiques, pyrocatechine ou pyrogallol, étaient susceptibles de s'unir à l'acide antimonieux pour former des combinaisons définies et cristallisées, ayant pour formule C⁶H⁴O²=Sb—OH, C⁶H⁴O³=Sb—OH;

3° Que cette combinaison n'était réalisable qu'avec les phénols, dont deux fonctions occupent la position ortho et que cette circonstance, jointe aux propriétés des dérivés, permettait de les caractériser ;

4° Que l'union du phénol avec l'acide antimonieux avait lieu par les fonctions phénoliques ;

5° Qu'il existait, dans la molécule, un hydroxyle possédant un caractère basique ;

6° Que cet hydroxyle pouvait être remplacé par les éléments halogènes : chrome, brome, iode, fluor, ou un radical d'acide, pour donner de véritables sels : tels les chlorure, bromure, iodure, fluorure ou oxalate d'antimonyle-pyrogallol ou pyrocatéchine ;

7° Que la présence d'un groupe acide, comme dans l'acide gallique, ne s'opposait pas à la combinaison et qu'elle avait lieu non par la fonction acide, mais par les fonctions phénoliques ; nous avons, en effet, préparé l'antimonyle-gallate de méthyle, ses dérivés chloré, bromé, enfin l'émétique potassique de l'acide gallique,

8° Ces faits nous ont amené à modifier la constitution du gallate d'antimoine et à l'envisager non comme un sel, mais comme un antimonyle-gallique.

9° Nous avons montré que les phénols, en méta ou para, ne contractaient pas de combinaison stable avec l'acide antimonieux, et sur cette propriété, jointe à celles que possèdent lesdits phénols de s'unir à l'aldéhyde pour donner des acétals, nous avons fondé un procédé de séparation des trois phénols ;

10° Enfin, outre les recherches sur la solubilité du chlorure d'antimoine en présence du chlorure de sodium,

nous avons décrit un procédé nouveau de dosage de l'antimoine par voie volumétrique.

Vu et approuvé :

Paris, le 29 mars 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 29 mars 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

—•••—
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des résistances électriques.

Vu et approuvé :

Paris, le 29 mars 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 29 mars 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25846 Quai des Grands-Augustins, 55.
